

## VLIV SNÍŽENÉ DODÁVKY VODÍKU NA AKTIVITU HYDRODESULFURAČNÍHO KATALYZÁTORU

*Nikola Bringlerová, Aleš Vráblík, Radek Černý, Blanka Zbuzková, Jana Hamerníková*

*Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s., nikola.bringlerova@unicre.cz*

*Práce se zabývá vlivem výpadku dodávky vodíku na aktivitu odsiřovacího (HDS) katalyzátoru. Na dvou totožných paralelních reaktorech bylo prováděno odsiřování směsi atmosférického plynového oleje s přidávkou 10 % lehkého cyklového oleje. Na prvním reaktoru probíhala hydrorafinace za běžných reakčních podmínek (reakční teplota 350 °C, tlak 4,5 MPa a poměr vodíku k surovině 300 m<sup>3</sup>.m<sup>-3</sup>). Na druhém reaktoru byl opakovaně simulován výpadek průtoku vodíku a tlaku trvající po dobu 2 hodin (reakční teplota 350 °C, tlak 0,5 MPa a poměr vodíku k surovině 50 m<sup>3</sup>.m<sup>-3</sup>). Opakovaný výpadek vodíku a tlaku byl proveden za provozu reaktoru při běžných reakčních podmínkách, při kterých byl obsah síry v produktech 10 mg.kg<sup>-1</sup>. Tímto způsobem byl studován vliv snížené dodávky vodíku na aktivitu odsiřovacího katalyzátoru a na kvalitu produktů. V důsledku snížení průtoku vodíku docházelo ve větší míře k zakoksování katalyzátoru a poklesu jeho aktivity, což muselo být kompenzováno zvyšováním reakční teploty.*

*Klíčová slova: deaktivace, aktivita, HDS katalyzátor, lehký cyklový olej, katalytická hydrogenační rafinace*

Došlo 18. 10. 2018, přijato 05. 12. 2018

### 1. Úvod

V posledních letech dochází v celosvětovém měřítku k významnému růstu spotřeby motorové nafty, a očekává se, že v následujících letech bude tento vzestupný trend nadále pokračovat, a to i přes rostoucí tlak na snižování podílu motorové nafty v dopravě. Při spalování motorové nafty ve vznětových motorech dochází ke vzniku nežádoucích emisí v podobě pevných částic, oxidů dusíku a síry, organických látek atd.[1].

Vývoj kvality motorových paliv bude obecně směřován k dosažení vyšších užitečných vlastností, nižších nároků na údržbu motorů a k dalšímu snižování dopadu na životní prostředí. Z tohoto důvodu se u motorové nafty očekává zvýšení cetanového čísla, snížení obsahu polyaromatických uhlovodíků (PAU), zavedení limitu celkového obsahu aromátů, snížení konce destilace či zpřísnění požadavků na mazivost [2,3].

Motorová nafta se vyrábí mísením vhodných středněvroucích destilátů, které jsou získávány zejména z atmosférické destilace ropy (petrolej, plynový olej) nebo z procesů krakování vakuových destilátů a zbytků. Výsledné vlastnosti a složení motorové nafty závisí hlavně na druhu a vlastnostech použité ropy a na technologických procesech, pomocí kterých jsou střední destiláty dále upravovány. V souvislosti se zvyšující se konkurencí, cenou ropy, apod. je nutné využívat i méně kvalitní frakce ze sekundárních procesů zpracování ropy [4,5].

Kvalita motorové nafty je stanovena ČSN EN 590. Pro zvyšování kvality motorové nafty se používá katalytická hydrogenační rafinace, která odstraňuje nežádoucí heteroatomy (S, N, O). Hlavní reakcí katalytické hydrorafinace je hydrodesulfurace (HDS), při které probíhá odstranění síry. Obsah síry v motorové naftě je podle normy omezen na maximální možný obsah 10 mg.kg<sup>-1</sup> [6]. Při HDS zároveň probíhá odstranění organicky vázaného dusíku hydrodenitrogenací (HDN),

odstranění kyslíku hydrodeoxygenací (HDO) a v omezené míře dochází také ke snižování obsahu aromatických sloučenin hydrodearomatizací (HDA). Během hydrorafinace také dochází k méně žádoucí konverzi na plynné C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub> uhlovodíky, které mohou vznikat v množství 1 - 5 % hm., vztaženo na surovinu. Katalytická hydrorafinace středních destilátů obsahujících lehký cyklový olej (LCO) se obvykle provádí při teplotách 340 - 380 °C a tlaku 3 – 8 MPa. Při hydrorafinaci reaguje organický materiál za přítomnosti bifunkčního katalyzátoru s vodíkem, jehož poměr k surovině bývá v rozmezí 80 až 400 m<sup>3</sup>.m<sup>-3</sup>. Výtěžek odsiřené motorové nafty se obvykle pohybuje v rozmezí 94 - 99 % hm. [1,2,6-8].

Při katalytické hydrorafinaci jsou používány bifunkční hydrodesulfurační katalyzátory, jejichž aktivita ovlivňuje kvalitu výsledného produktu i ekonomiku celého procesu. Obvykle jsou HDS katalyzátory na bázi sulfidů molybdenu s promotorem, kterým bývá kobalt nebo nikl. Jako nosič se používá gama alumina. Výrobci HDS katalyzátorů obvykle provádějí optimalizaci katalyzátoru pro konkrétní průmyslovou aplikaci s ohledem na reakční podmínky a složení suroviny. Komerční katalyzátory, připravované tzv. na míru, zajišťují zejména maximální výtěžek a požadovanou kvalitu výsledného produktu [8-12].

Reakční teplota je důležitým parametrem, který výrazně ovlivňuje délku pracovního cyklu a výkon procesního zařízení. Během hydrorafinace dochází k postupnému snižování aktivity katalyzátoru; pro zachování konstantní účinnosti procesu je proto nutné postupně zvyšovat reakční teplotu. Reakční teplota na konci pracovního cyklu by neměla přesahovat 400 °C, aby nedocházelo k nežádoucímu termickému štěpení, a aby nedošlo k překročení maximální teploty, na kterou byly reaktor a další výrobní zařízení konstruovány [2,7,13]. Volba tlaku závisí, vedle maximální konstrukční hodnoty reaktoru, také

na zpracovávané surovině a aktivitě použitého katalyzátoru. Vyšší tlak podporuje odbourávání sírných a dusíkatých heterosloučenin a zabraňuje tvorbě koksových úsad na povrchu katalyzátoru, a tím zpomaluje jeho deaktivaci. S rostoucím tlakem se zvyšuje i spotřeba vodíku, což se negativně promítá do ekonomiky celého procesu. Zároveň vysoký tlak vyžaduje nutnost použít vysokotlaká zařízení, čímž dochází ke zvýšení investičních i provozních nákladů [2,5,7,13].

Při hydrorafinaci středních destilátů je obvykle použit přebytek vodíku k surovině, aby se jednotka nemusela často odstavovat kvůli nedostatečné aktivitě katalyzátoru. Tento poměr je tím nižší, čím zpracovávaná surovina obsahuje méně heterocyklických složek a polykondenzovaných aromátů. Při vyšším poměru vodíku k surovině klesá možnost zakoksování HDS katalyzátoru [2,3,7,13,14].

Cílem experimentů provedených v této práci bylo sledování vlivu snížené dodávky průtoku vodíku a sníženého tlaku na aktivitu a vlastnosti HDS katalyzátoru a na vlastnosti stabilizovaných produktů hydrorafinace středních destilátů. Cíleným snížením dodávky vodíku má být posouzeno, zda po krátkém výpadku dodávky vodíku a po jejím obnovení v průběhu hydrogenační rafinace je možné využít získaný produkt na výrobu kvalitní motorové nafty splňující legislativní požadavky.

## 2. Experimentální část

Katalytická hydrogenační rafinace atmosférického plynového oleje (APO) z destilace ropy s přídavkem 10 % hm. lehkého cyklového oleje (LCO) z fluidního katalytického krakování byla provedena na laboratorní průtočné jednotce se dvěma nezávislými reaktory se souproutým uspořádáním toku suroviny a vodíku. Reaktory o vnitřním průměru 9,4 mm jsou opatřeny izolačním keramickým pláštěm s topnými tělesy ve třech vyhřívacích zónách. Testovací jednotky a průběh pokusů byly řízeny a monitorovány prostřednictvím speciálního softwaru SpecView. Experimenty byly realizovány v rozmezí reakčních teplot 350 – 363 °C, při konstantním parciálním tlaku vodíku 4,5 MPa, poměru vodíku k surovině  $300 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$  a  $\text{WHSV} = 1,0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Surovina byla nástřikována čerpadlem z váženého zásobníku se záznamem okamžité i průměrné hmotnosti nástřiku. Nástřik suroviny do reaktorů byl veden shora, v hlavě reaktoru se mísil s vodíkem. V horní části reaktorů byl nasypan inertní materiál (karbid křemíku o zrnitosti cca 0,4 mm) zajišťující předeřev a promíchání vstupní suroviny a vodíku. Reakční směs byla po průchodu vrstvou katalyzátoru vedena do vysokotlakého odlučovače, kde byla oddělena část plyných produktů. Prostřednictvím hladinového senzoru byl kapalný podíl z vysokotlakého odlučovače automaticky přepouštěn do nízkotlakého odlučovače, kde byla uvolněna další část reakčních plynů. Z nízkotlakého odlučovače byl kapalný produkt odebírán každé 4 hodiny do vzorkovací nádoby, kde byl následně po dobu 2 hodin probubláván dusíkem o průtoku  $200 \text{ l} \cdot \text{hod}^{-1}$ , aby se ze vzorků odstranil  $\text{H}_2\text{S}$ .

Plynné produkty z odlučovačů byly spojeny a vedeny do louhové pračky a přes průtokoměr do odplynů.

Teploty jednotlivých topných zón byly sledovány pomocí tří vnějších termočlánků, které byly umístěny z boku na plášti reaktoru a sloužily k měření povrchové teploty reaktoru. Středem reaktoru procházela termosonda s vnějším průměrem 3,2 mm obsahující šest termočlánků. Jejich prostřednictvím byla monitorována teplota uvnitř katalytického lože a řízen výkon topných zón. Katalytické lože bylo tvořeno 9,5 ml komerčního HDS katalyzátoru typu CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve formě výtlačků s profilem čtyřlístku (tetralobe), který byl nadrcen na zrna o velikosti 0,4 - 0,5 mm. Pro zajištění správných hydrodynamických poměrů byl katalyzátor naředěn inertními částicemi karbidu křemíku o velikosti 0,1 mm v objemovém poměru 1:2. Spodní vrstva katalytického lože byla tvořena opět inertním karbidem křemíku o velikosti cca 0,4 mm a zajišťovala umístění katalytického lože v izotermní části reaktoru.

Aktivace a šíření katalyzátoru byly provedeny podle pokynů výrobce za nástřiku atmosférického plynového oleje s obsahem 3 % hm. dimetyldisulfidu.

V prvním z dvojice reaktorů byla provedena hydrodesulfurace suroviny za standardních podmínek. V druhém reaktoru byly kromě stanovení počáteční aktivity katalyzátoru provedeny i dva deaktivací kroky, které spočívaly ve snížení průtoku vodíku o 90 %, při sníženém tlaku 0,5 MPa po dobu 2 hodin.

### 2.1. Analýza reakčních produktů

U všech získaných reakčních produktů byla stanovena hustota při 15 °C, index lomu při 20 °C a barva dle normy ASTM D 1500. Po ustálení hydrorafinace, s ohledem na výše uvedené parametry, byly vytvořeny průměrné vzorky pro danou reakční teplotu.

Průměrné vzorky byly vybrány tak, aby provozní hodiny katalyzátoru byly v obou případech srovnatelné. Z odebraných průměrných vzorků produktů byly pomocí atmosférické destilace oddestilovány produkty vroucí do 150 °C a takto stabilizované produkty byly podrobeny detailní charakterizaci. Stanovení obsahu síry bylo provedeno na přístroji Trace SN Cube s UV-fluorescenčním detektorem podle ASTM D 5453. Obsah dusíku byl stanoven dle ASTM D 4629 na přístroji Trace SN Cube s chemoluminiscenčním detektorem. Filtrovatelnost na studeném filtru byla určena podle ČSN EN 116 na přístroji NTL 450 od firmy Normalab France. Kinematická viskozita byla stanovena při 40 °C na automatickém více rozsahovém viskozimetru firmy HERZOG HVM 472 se dvěma láznemi dle ASTM D445. Obsah monoaromátů a polyaromátů byl stanoven pomocí vysokoúčinné kapalinové absorpční chromatografie (HPLC) dle ČSN EN 12916. Stanovení bromového indexu bylo provedeno na automatickém přístroji EP 100 podle ASTM D 27. Detailní stanovení jednotlivých sírných látek bylo provedeno pomocí plynové chromatografie (Agilent Technologies 7890A) s pulzním plamenově fotometrickým detektorem (GC - PFPD). Vzorek byl nejprve rozseparován plynovou chromatografií na jednot-

livé sirmé látky, a byl stanoven obsah sloučenin, pro které byly dodány standardy (3-methylbenzothiofen (3-MBT), dibenzothiofen (DBT), 4-methyldibenzothiofen (4-MeDBT), 4,6-dimethyldibenzothiofen (4,6-di-MeDBT), 4,6-diethyldibenzothiofen (4,6-diEtDBT)). Podmínky stanovení jsou uvedeny v tab. 1.

**Tab. 1** Parametry GC-PFPD**Tab. 1** Parameters of GC-PFPD

Přístroj:	Agilent Technologies 7890A
Kolona:	HP-PONA, 50 m x 0,2 mm x 0,50 $\mu$ m
Nosný plyn:	H <sub>2</sub> – 1 ml·min <sup>-1</sup>
Teplotní program:	80 °C (5 min), 80 – 250 °C (4 °C/min), 10 min
Injektor:	280 °C, split 250:1, nástřík 1 $\mu$ l
Detektor:	PFPD, 250 °C

Simulovaná destilace byla provedena na plynovém chromatografu HP 7890 s FID detektorem a chlazeným on-column nástříkem. Destilační křivky byly získány na přístroji TRACE GC dle normy ASTM D 2887. Důležité parametry simulované destilace jsou uvedeny v tab. 2.

**Tab. 2** Parametry simulované destilace**Tab. 2** Parametres of simulated distillation

Analytická kolona	DBHT-SIMD, 5 m; 0,53 mm; 0,15 $\mu$ m
Technika nástříku	0,5 $\mu$ l, Cool On-column
Teplotní program nástříku	100 – 430 °C (40 °C/min.), 430 °C (30 min.)
Nosný plyn	He, konstantní průtok 15 ml·min <sup>-1</sup>
Teplotní program	40 - 425 °C (15 °C/min), 425 °C (9,3 min)
FID detektor	Teplota detektoru: 435 °C

Při výpočtu cetanového indexu byla použita data ze simulované destilace, která byla přepočtena na destilační křivku dle ISO 3405. Přepočet byl proveden podle ASTM D2887.

Po ukončení experimentů byl katalyzátor vysypán z reaktorů, extrahován cyklohexanem a následně vysušen. Po extrakci byl stanoven obsah uhlíku a síry pomocí elementárního analyzátoru Flash 2000 firmy Thermo. Měrný povrch katalyzátoru byl změřen pomocí fyzisorpce na přístroji Autosorb iQ. Specifický povrch byl změřen v pěti bodech relativních tlaků 0,1 - 0,3 za pomoci adsorpce dusíku při teplotě kapalného dusíku (-195,80 °C). Distribuce porů byla stanovena na rtuťovém porozimetru AutoPore IV, kde je sledována závislost vloženého tlaku na úbytku rtuti v nádobce, z níž je rtuť vytlačována do porů měřeného materiálu.

### 3. Výsledky a diskuse

Cílem experimentu bylo posoudit vliv krátkodobého snížení nástříku vodíku a poklesu tlaku při hydrorafinaci

středních destilátů na aktivitu katalyzátoru a kvalitu vyráběné motorové nafty. Po aktivaci katalyzátorů byla stanovena jejich počáteční aktivita, resp. reakční teplota potřebná pro dosažení obsahu síry v kapalných produktech 10 mg.kg<sup>-1</sup>. Následně probíhala v prvním z dvojice reaktorů (označen R110) hydrorafinace za obvyklých reakčních podmínek (teplota 350 °C, tlak 4,5 MPa a poměr vodíku k surovině 300 m<sup>3</sup>.m<sup>-3</sup>), zatímco v druhém reaktoru (označen R103) byl během hydrorafinace 2x proveden řízený výpadek průtoku vodíku s dobou trvání 2 h. (deaktivací krok).

#### 3.1. Vliv výpadku vodíku na kvalitu produktů

Podmínky experimentů o celkové délce přibližně 720 provozních hodin byly nastaveny tak, aby bylo při hydrodesulfuraci dosaženo úrovně odsíření 10 mg.kg<sup>-1</sup>. Detailní průběhy experimentů z pohledu stanovené hustoty a barvy získaného kapalného produktu jsou uvedeny na obr. 1.

Hustota produktů z obou reaktorů byla v úvodu obou experimentů srovnatelná a pohybovala se v rozmezí 843 - 844 kg.m<sup>-3</sup>. Při experimentu realizovaném v reaktoru R103 byly v jeho průběhu provedeny dva deaktivací kroky (D1, D2), během nichž došlo k významnému zvýšení hustoty i barvy produktů. Po ukončení deaktivací kroku bylo možné sledovat pozvolné zlepšování obou sledovaných parametrů. Cca po 72 hodinách došlo k ustálení hodnot obou parametrů. Po deaktivacích krocích byla reakční teplota vždy upravena tak, aby byl obsah síry v kapalných produktech 10  $\pm$  1 mg.kg<sup>-1</sup>, a to s ohledem na přesnost metody stanovení, která je 1 mg.kg<sup>-1</sup>.

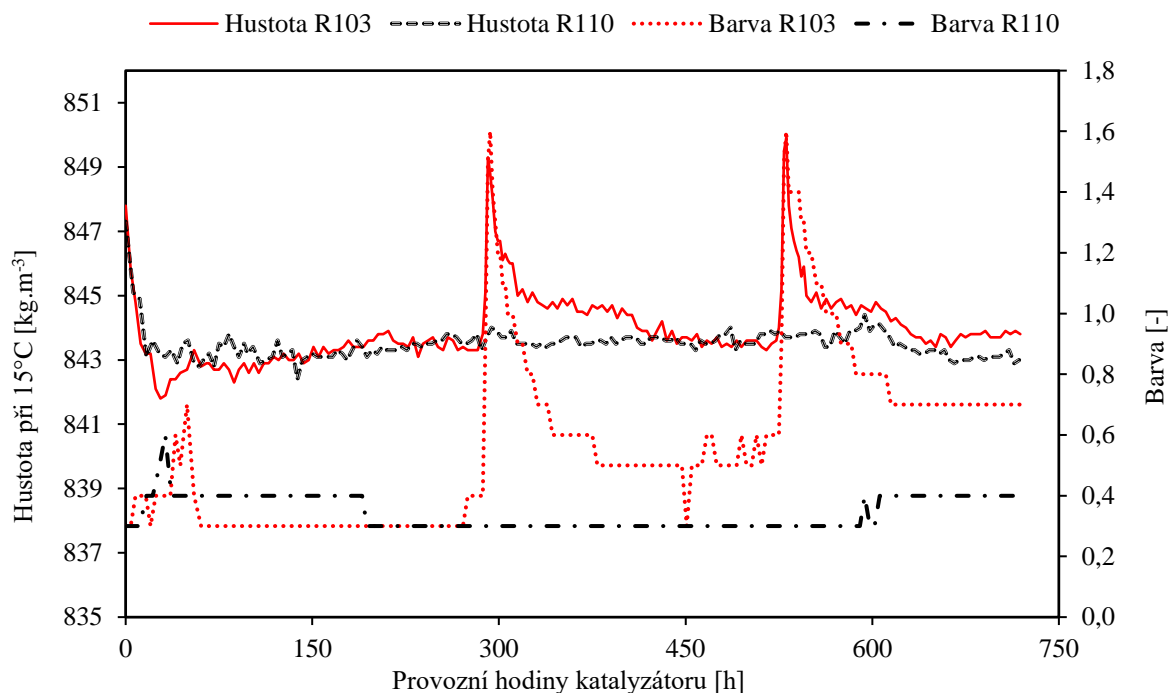
V návaznosti na předchozí dva experimenty byla také ověřena opakovatelnost deaktivací kroku za stejných reakčních podmínek. Opakovatelnost dosahovala u hustoty a barvy téměř srovnatelných výsledků.

V průběhu experimentů docházelo také k mírnému snižování aktivity i u katalyzátoru, který nebyl podroben deaktivacím krokům (reaktor R110), která se projevovala zvyšováním obsahu síry u kapalných produktů nad hodnotu 10 mg.kg<sup>-1</sup>. Pokles aktivity byl kompenzován zvýšením reakční teploty z počátečních 350 °C až na konečných 354 °C v reaktoru R110. Vedle toho po deaktivacích krocích v reaktoru R103 bylo nutné zvyšovat teplotu až na konečných 363 °C. Postup zvyšování reakční teploty v obou reaktorech je uveden na obr. 2.

V tab. 3 jsou přehledně uvedeny reakční podmínky, při kterých byly připraveny průměrné vzorky, které byly dále detailněji hodnoceny pro posouzení změny kvality produktů vlivem deaktivacích kroků.

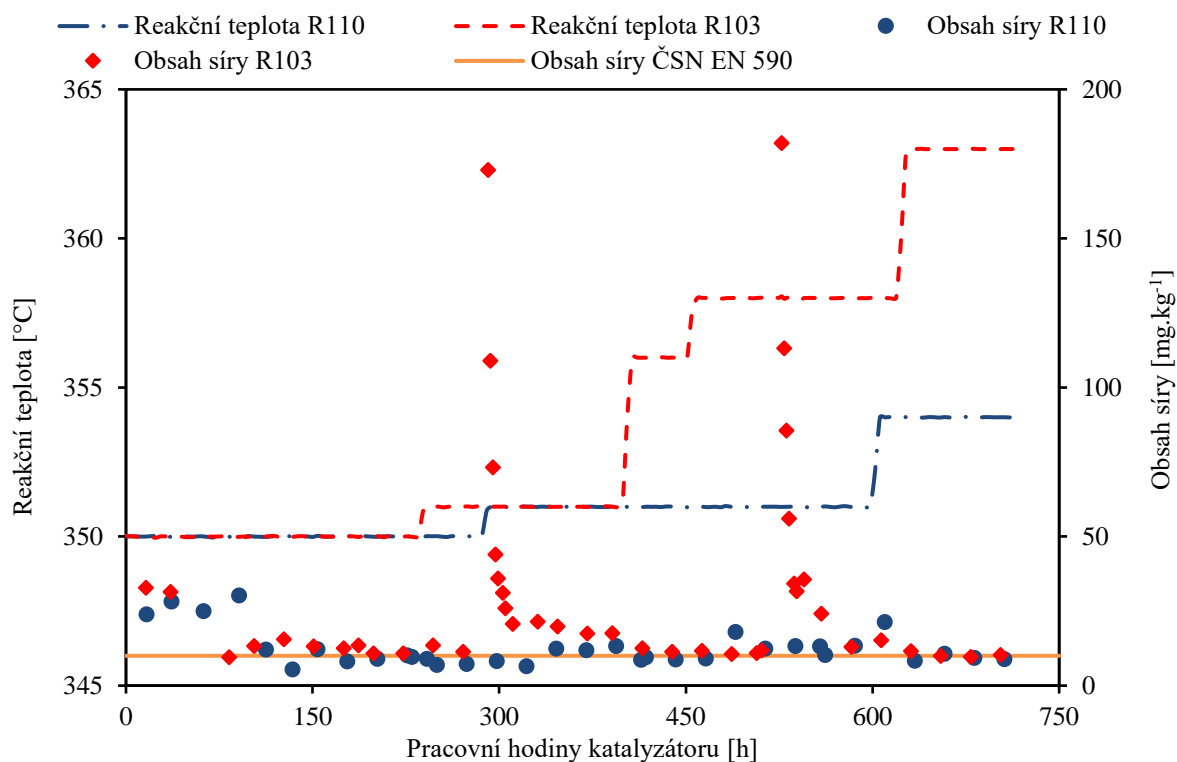
#### 3.2. Detailní charakterizace stabilizovaných produktů

U suroviny (S) a u získaných průměrných vzorků produktů byly po stabilizaci provedeny základní fyzikálně-chemické analýzy, jejichž výsledky jsou uvedeny v tab. 4. Při porovnání stabilizovaných produktů se surovinou je zřejmé, že vlivem hydrorafinace došlo ke zvýšení cetanového indexu, kinematické viskozity a snížení hustoty a bromového indexu.



**Obr. 1** Celkový průběh hydrorafinace APO s 10% přidavkem LCO - R103: Hydrorafinace s výpadkem vodíku, R110: Hydrorafinace za běžných podmínek

**Fig. 1** Hydrotreating of APO with 10% LCO – R103: Hydrotreating with interrupted hydrogen supply, R110: Hydrotreating under standard conditions



**Obr. 2** Průběh reakční teploty a obsah síry u vybraných vzorků (R103: Hydrorafinace s výpadkem vodíku, R110: Hydrorafinace za běžných podmínek)

**Fig. 2** Temperature and content sulphur of the samples (R103: Hydrotreating with interrupted hydrogen supply, R110: Hydrotreating under standard conditions)

**Tab. 3** Označení průměrných vzorků získaných za různých podmínek

**Tab. 3** Coding of the average samples obtained under various conditions

Reaktor	Označení vzorku	Teplota [°C]	Pracovní hodiny katalyzátoru [h]
R110	P1/350	350	178-222
	P2/351	351	482-522
	P3/354	354	678-718
R103	P4/350	350	175-219
	P5/D1/358	358	479-519
	P6/D2/363	363	679-719

Dále došlo ke snížení obsahu síry, dusíku a polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU). Vybrané vlastnosti byly porovnány s požadavky na kvalitu motorové nafty, které udává ČSN EN 590 [6].

Cetanový index suroviny i stabilizovaných produktů splňoval požadavky ČSN EN 590. Cetanový index byl po rafinaci zvýšen v průměru o 7 jednotek na základě snížení hustoty. Výsledné hodnoty CI se v závislosti na zvyšující se reakční teplotě neměnily.

Z údajů uvedených v tab. 4 je zřejmé, že požadavky ČSN EN 590 na hustotu motorové nafty nespĺnila surovina ani stabilizované produkty. V rafinérii však dochází k mísení odsířených středních destilátů s hydrorafinovaným petrolejem v takovém množství, aby byly požadavky na kvalitu motorové nafty dodrženy.

Kinematická viskozita suroviny i stabilizovaných produktů nepředstavovala z hlediska požadavků normy žádný problém. Zvýšení kinematické viskozity stabilizovaných produktů bylo dáno zvýšením obsahu nasycených uhlovodíků po hydrorafinaci.

Dalším sledovaným parametrem byl bromový index, jehož hodnota poskytuje informaci o obsahu alkenů. U suroviny byl bromový index vysoký, zatímco u stabilizovaných produktů byl bromový index v průměru

183 mg Br/100 g. To znamená, že při hydrodesulfuraci došlo k výraznému snížení obsahu alkenů.

Jedním z nejdůležitějších a nejsledovanějších parametrů motorové nafty je obsah síry, který je od začátku roku 2011 limitován hodnotou 10 mg.kg<sup>-1</sup>. Obsah dusíku není ČSN EN 590 sledován. Během hydrorafinace bylo dosaženo přibližně 99,9 % desulfurace a 98,6 - 99,7 % denitrogenace. Při hydrorafinaci tak došlo k razantnímu snížení obsahu síry na průměrných 11 mg.kg<sup>-1</sup> (přesnost metody stanovení je 1 mg.kg<sup>-1</sup>).

U stabilizovaných produktů z R110, získaných z hydrorafinace za standardních podmínek, byl obsah síry cca 10 mg.kg<sup>-1</sup> na konci pokusu dosažen při 354 °C. U produktů z R103 je vidět, že obsah síry cca 10 mg.kg<sup>-1</sup> byl po dvou deaktivčních krocích dosažen až při teplotě 363 °C, tj. o 9 °C vyšší teplotě.

Obsah dusíku byl ve vzorcích z obou reaktorů na začátku pokusu téměř shodný. Zvýšení obsahu dusíku se více projevilo u produktů z R103, kde probíhala řízená deaktivace katalyzátoru. V případě R110 je patrný mírný nárůst obsahu dusíku při snižující se aktivitě katalyzátoru, která byla kompenzována zvyšující teplotou.

U stabilizovaných produktů je zřetelné zvýšení obsahu nasycených uhlovodíků a monoaromátů, způsobené přeměnou diaromátů a polyaromátů, které jsou v surovině zastoupeny ve výrazně vyšších koncentracích. Obsah polyaromatických uhlovodíků (PAU) je podle ČSN EN 590 dán součtem diaromátů a triaromátů ze stanovení jednotlivých uhlovodíkových skupin. V surovině byl obsah PAU 13,0 % hm., zatímco u stabilizovaných produktů byl obsah PAU v rozmezí 1,5 - 2,5 % hm.

Během hydrorafinace tak došlo k 82,3 - 87,7 % snížení obsahu PAU. V motorové naftě je obsah PAU omezen hodnotou max. 8 % hm. Všechny stabilizované produkty tak s velkou rezervou splňovaly požadavek normy. Z výsledků byl pozorován negativní vliv zvyšující se reakční teploty na obsah PAU. To znamená, že při vyšší teplotě nedocházelo k hydrogenaci polyaromátů v takové míře jako při nižší teplotě.

**Tab. 4** Detailní charakterizace suroviny a stabilizovaných produktů a požadavky ČSN EN 590 na motorovou naftu

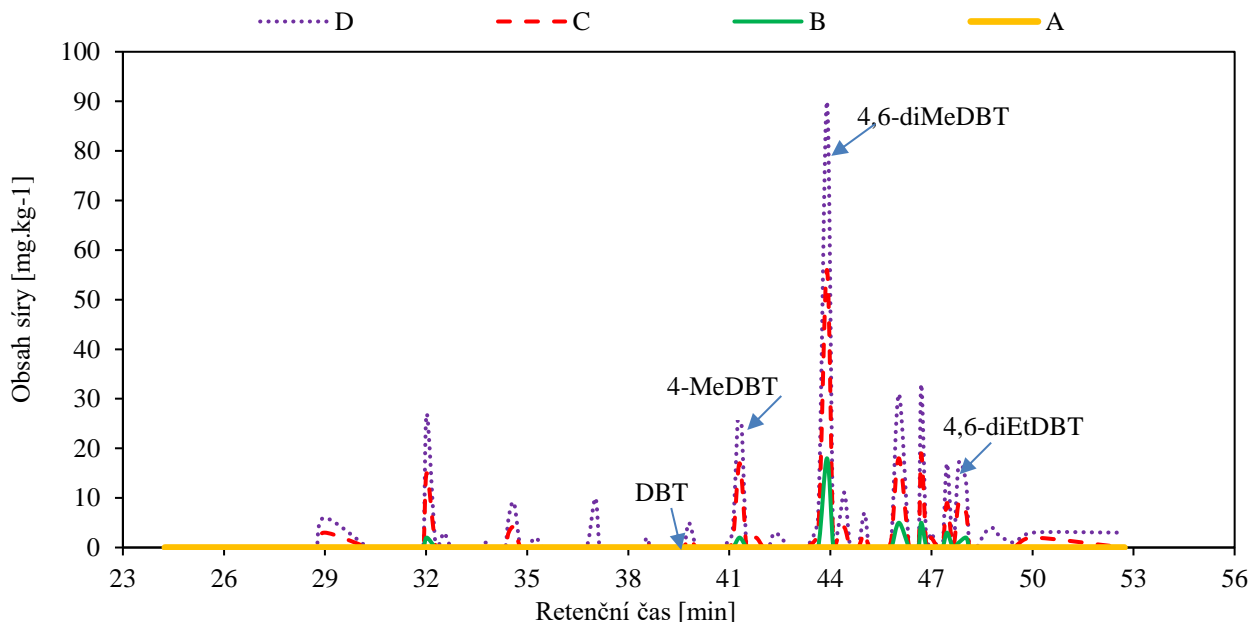
**Tab. 4** Characterization of feedstock and stabilized samples in comparison with ČSN EN 590

Reaktor	R110				R103			ČSN EN 590
	S	P1/350	P2/351	P3/354	P4/350	P5/D1/358	P6/D2/363	
Vzorek								
Cetanový index, [-]	46,6	53,8	53,5	53,1	54,3	53,8	53,4	min. 46
Hustota 15°C, [kg.m <sup>-3</sup> ]	861,5	848,1	848,3	847,5	849,6	848,9	848,4	820-845
Viskozita 40°C, [mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	3,41	3,90	3,85	3,72	4,11	3,95	3,83	2,0-4,5
Filtrovatelnost, [°C]	-7	-5	-6	-7	-4	-4	-6	max. 0 <sup>a</sup>
Bromový index, [mg Br/100 g]	6175	197	162	209	215	158	157	-
Obsah síry, [mg.kg <sup>-1</sup> ]	10600	9,8	11,2	10,8	12,7	11,3	9,8	max. 10
Obsah dusíku, [mg.kg <sup>-1</sup> ]	302	0,9	1,3	1,9	1,0	2,5	4,1	-
Skupinové složení, [% hm]								
- Nasycené uhlovodíky	62,7	71,1	69,2	69,0	70,7	69,3	70,2	-
- Monoaromáty	24,3	27,3	29,0	29,0	27,5	28,6	27,5	-
- Diaromáty	12,7	1,6	1,8	1,9	1,7	2,0	2,2	-
- Triaromáty	0,3	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	-
Obsah PAU, [% hm.]	13,0	1,6	1,8	2,0	1,8	2,1	2,3	max. 8

<sup>a</sup> třída B (letní), -20 °C pro třídu F (zimní)

Obsah sirných sloučenin byl metodou GC-PFPD stanoven v surovině u tří okamžitých vzorků z R103, které byly získány krátce po deaktivacním kroku a pro porovnání byl přidán i vzorek z R110. Na obr. 3 a v tab. 5

jsou porovnány vzorky s různým obsahem síry: A – 11 mg.kg<sup>-1</sup>, B – 44 mg.kg<sup>-1</sup>, C – 109 mg.kg<sup>-1</sup>, D – 173 mg.kg<sup>-1</sup>.



**Obr. 3** Stanovení sirných sloučenin pomocí GC-PFPD s různým obsahem síry (A – 11 mg.kg<sup>-1</sup>, B - 44 mg.kg<sup>-1</sup>, C - 109 mg.kg<sup>-1</sup>, D – 173 mg.kg<sup>-1</sup>)

**Fig. 3** Determination of sulphur compounds from GC-PFPD for different sulphur content (A – 11 mg.kg<sup>-1</sup>, B - 44 mg.kg<sup>-1</sup>, C – 109 mg.kg<sup>-1</sup>, D – 173 mg.kg<sup>-1</sup>)

Z výsledků uvedených na obr. 3 je patrné, že u vzorku A z R110 (bez deaktivacních kroků) s celkovým obsahem síry 11 mg.kg<sup>-1</sup> nelze pomocí GC - PFPD stanovit žádné sirné sloučeniny, a to z důvodu nízké meze detekce přístroje, který dokáže stanovit obsah sirných sloučenin v koncentraci minimálně 1 mg.kg<sup>-1</sup>. U ostatních vzorků B – D je vidět zvyšující se obsah jednotlivých sirných sloučenin s rostoucím obsahem celkové síry.

**Tab. 5** Obsah síry vázaný v uvedených sirných sloučeninách

**Tab. 5** Sulphur content bound in said sulphur compounds

Vzorek	Surovina	D	C	B	A
Sirná sloučenina	Obsah síry v surovině a ve vzorcích A-D [mg.kg <sup>-1</sup> ]				
3-MeBT	219	< 1	< 1	< 1	< 1
DBT	973	2	1	< 1	< 1
4-MeDBT	1053	30	17	2	< 1
4,6 - diMeDBT	453	90	56	18	< 1
4,6 - diEtDBT	71	13	7	2	< 1
Celková síra	10 600	173	109	44	11

V tab. 5 je uveden obsah síry vázaný v uvedených sirných sloučeninách ve vzorcích s různým obsahem síry ve vybraných produktech a v surovině, které byly identifikovány na základě dostupných standardů, tj. 3-methylbenzothiofen (3-MBT), dibenzothiofen (DBT), 4-methylbenzothiofen (4-MeBT), 4,6-dimethyldibenzothiofen (4,6-diMeBT), 4,6-diethylbenzothiofen (4,6-diEtBT). V odsířených produktech jsou nejvíce zastoupeny těžce odbouratelné sirné látky, a to 4,6-diMeBT, 4-MeBT a 4,6-diEtBT.

### 3.3. Charakterizace katalyzátorů

U katalyzátoru byl stanoven obsah síry a uhlíku, dále průměrná velikost a objem pórů a měrný povrch. Výsledné hodnoty těchto analýz jsou uvedeny v tab. 6.

Délka obou experimentů byla srovnatelná. Obsah síry byl u obou vysušených použitých katalyzátorů identický. To naznačuje, že oba katalyzátory byly správně aktivovány a oxidy Co a Mo byly převedeny do aktivní sulfidické formy. Obsah uhlíku byl u použitého katalyzátoru z R103 vyšší v porovnání s použitým katalyzátorem z R110 a měrný povrch, objem pórů a průměrná velikost pórů byly u použitého katalyzátoru z R103 nižší. Všechny tyto výsledky souvisí s realizací deaktivacních kroků v reaktoru R103, během kterých došlo k mírnému zanesení porézní struktury katalyzátoru uhlíkem.

**Tab. 6** Porovnání vlastností čerstvého nesířeného katalyzátoru s katalyzátory po hydrorafinaci

**Tab. 6** Comparison of the fresh nonsulphided and used catalysts

Vlastnost	Čerstvý kat.	Použitý kat.	
		R103	R110
Provozní hodiny katalyzátoru, [hod.]	0	719	718
Obsah uhlíku, [% hm.]	-	6,9	5,8
Obsah síry, [% hm.]	-	10,0	10,0
Průměrná velikost pórů, [nm]	8,1	9,3	9,7
Objem pórů, [ml.g <sup>-1</sup> ]	0,385	0,925	0,941
Měrný povrch, [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	140,7	135,5	141,9

#### 4. Závěr

Při hydrorafinaci směsi atmosférického plynového oleje s 10% přídavkem lehkého cyklového oleje došlo ke snížení obsahu síry z 10600 mg.kg<sup>-1</sup> na cca 10 mg.kg<sup>-1</sup>.

U hydrorafinace, která byla provedena za běžných podmínek, docházelo k postupnému snižování aktivity katalyzátoru, jež byla kompenzována zvyšováním reakční teploty z počátečních 350 °C na konečných 354 °C.

Na reaktoru, kde byl proveden řízený deaktivací krok spočívající ve snížení průtoku vodíku o 90 % a snížení tlaku na 0,5 MPa po dobu 2 h, docházelo ve větší míře k zakoksování katalyzátoru. Vlivem zakoksování došlo k poklesu měrného povrchu a objemu pórů katalyzátoru. Snižující aktivita katalyzátoru byla kompenzována zvýšením reakční teploty až na 363 °C.

Z experimentů bylo získáno 6 produktů, u nichž byly stanoveny fyzikálně chemické vlastnosti, které byly porovnány s požadavky normy ČSN EN 590. Limitní hodnota byla mírně překročena u hustoty a u obsahu síry. Ostatní fyzikálně chemické vlastnosti (cetanový index (CI), kinematická viskozita, filtrovatelnost, obsah polyaromátů (PAU)) s přehledem splňovaly požadavky normy ČSN EN 590. Některé vlastnosti byly ovlivněny i zrychlenou deaktivací katalyzátoru, která byla kompenzována zvyšováním reakční teploty, se kterou docházelo ke snižování hodnoty CI a hustoty a ke zvyšování obsahu dusíku a PAU. Ve vzorcích bezprostředně získaných po deaktivaci katalyzátoru byla nejvíce zastoupena síra vázaná v těžce odbouratelných dibenzothiofenech, a to 4,6-dimethyldibenzothiofenu, 4-methyldibenzothiofenu a 4,6-dietyldibenzothiofenu.

#### Poděkování

Tato publikace je výsledkem projektu řešeného s finanční podporou Ministerstva průmyslu a obchodu, které poskytuje prostředky v rámci institucionální podpory na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace.

Projekt byl začleněn do Národního programu udržitelnosti I Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy (MŠMT) prostřednictvím projektu Rozvoj centra UniCRE (LO1606). Výsledku bylo dosaženo s využitím infrastruktury zahrnuté do projektu Katalytické procesy pro efektivní využití uhlíkatých energetických surovin (LM2015039), který finančně podpořilo MŠMT z prostředků účelové podpory velkých infrastruktur.

#### Literatura

1. Eßer J.; Wasserscher P., Jess A.: Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids; *Green chemistry* 6, 2004, 316.
2. Babich I. V., Moulijn J. A.: Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review; *Fuel* 82, 2003, 607.
3. Corro G.: Sulfur impact on diesel emission control – a review; *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 75, 2002, 89.
4. Dabelstein W., Reglitzky A., Schütze A., Reders K.: Automotive fuels; In Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 2007, 439.
5. Blažek J., Maxa D.: Porovnání surovin a produktů hydrorafinace atmosférického plynového oleje a lehkého cyklového oleje; *Paliva* 4, 2012, 88.
6. ČSN EN 590: Motorová paliva – Motorové nafty – Technické požadavky a metody zkoušení.
7. Tomášek J., Blažek J., Osege B. I.: Vlastnosti produktů hydrorafinace směsí lehkého cyklového oleje a plynového oleje; *Chemické listy* 108, 2014, 886.
8. Sanchez-Delgado R. A.: Breaking C - S bonds with transition metal complexes. A review of molecular approaches to the study of the mechanisms of the hydrodesulfurization reaction. *Journal of molecular catalysis* 86, 1994, 287.
9. Topsoe H., Hinnermann B., Norskov J. K., Lauritsen J. V., Besenbacher F., Hansen P. L., Hytoft G., Egeberg R. G., Knudsen K. G.: The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts; *Catalysis Today* 12, 2005, 107.
10. Rang H., Kann J., Oja V.: Advances in desulfurization research of liquid fuel; *Oil Shale* 23, 2006, 164.
11. Ma X., Sakanishi K., Isolda T., Mochida I.: Comparison of sulfide Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in deep hydrodesulfurization of gas oil fraction. Preprints Paper-American Chemical Society; Division of Petroleum Chemistry 39, 1994, 622.
12. Munnik P. De Jongh P. E.; De Jong K. P. Recent developments in the synthesis of supported catalysts; *Chemical reviews* 115, 2015, 6687.
13. Stanislaus A., Abdulazeem M., Rana M. S.: Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production; *Catalysis today* 153.1-2, 2010, 1.
14. Breysse M., Djega-Mariadassou G., Pessayre S., Geantet C., Vrinat M., Pérot G., Lemaire M.: Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges; *Catalysis Today* 84(3-4), 2003, 129.

### Summary

*Nikola Bringlerová, Aleš Vráblik, Radek Černý, Blanka Zbuzková, Jana Hamerníková*  
*Unipetrol Centre of Research and Education*

#### ***Impact of a reduced supply of hydrogen on the activity of hydrodesulphurization catalyst***

The article deals with the effect of the hydrogen supply failure on the activity of hydrodesulphurisation (HDS) catalyst. The hydrodesulphurization of the atmospheric gas oil with the addition of 10% light cycle oil mixture was performed using two identical parallel reactors. In the first reactor, the hydrotreating was performed under the standard reaction conditions (reaction temperature of 350 °C, 4.5 MPa pressure and the volumetric ratio of hydrogen to the feedstock 300 m<sup>3</sup>.m<sup>-3</sup>). In the second reactor, the hydrogen flow failure and pressure reducing for 2 hours was repeatedly simulated (reaction temperature 350 °C, pressure of 0.5 MPa and the volumetric ratio of hydrogen to the feedstock 50 m<sup>3</sup>.m<sup>-3</sup>). The repeated hydrogen and pressure reducing were performed during the reactor operation under the standard reaction conditions where the sulphur content in the products was 10 mg.kg<sup>-1</sup>. This way, the effect of reduced hydrogen supply on the hydrodesulphurisation catalyst activity and the quality of products was studied. As a result of the reduction in hydrogen flow, there was a higher content of coke deposited on the catalyst and drop in its catalytic activity, which had to be compensated by increasing the reaction temperature.

The properties of liquid products fulfilled the limits of ČSN EN 590. The content of nitrogen and PAH were slightly influenced by the deactivation procedure. The samples taken immediately after the deactivation step contained higher level of 4,6-dimethyldibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene a 4,6-diethyldibenzothiophene.